

[First Hit](#)[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

Generate Collection

Print

L1: Entry 1 of 2

File: JPAB

Jan 12, 1996

PUB-NO: JP408007219A

DOCUMENT-IDENTIFIER: [JP 08007219 A](#)

TITLE: AMORPHOUS CARBON THIN FILM AND ITS PRODUCTION

PUBN-DATE: January 12, 1996

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

INABA, HIROSHI

KOKADO, YUICHI

MATSUMOTO, HIROSHI

FUJIMAKI, SHIGEHICO

KITO, MAKOTO

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

HITACHI LTD

APPL-NO: JP06130058

APPL-DATE: June 13, 1994

INT-CL (IPC): [G11 B 5/187](#); [C23 C 16/50](#); [G11 B 5/72](#); [G11 B 5/84](#)

## ABSTRACT:

PURPOSE: To produce a carbon thin film having high hardness by forming an amorphous carbon thin film in a plasma treatment device so that the film has a specified range of peak area ratio of SP3/SP2 in the absorbance peaks measured by IR absorption spectrum.

CONSTITUTION: The plasma treating device is equipped with a vacuum chamber and electrode 1 which can be evacuated to the pressure lower than the atmospheric pressure and can produce plasma by applying high voltage, a ground electrode 3, a disk substrate 2 to be treated, a third electrode 12 on which DC voltage is applied, and a device 4 to apply DC positive voltage. Further, the treating device is equipped with a chalk coil 9, a high frequency power supply 5, a blocking capacitor 10, an evacuating mechanism 7, etc. Plasma is produced by introducing CH4 gas into the device, controlling the flow amt. and the evacuating rate to obtain const. pressure, and applying high voltage. An amorphous carbon thin film having 5 to 11 peak area ratio of SP3/SP2 absorbance peaks in the IR absorption spectrum is formed to make the wear rate minimum.

COPYRIGHT: (C)1996, JPO

[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

[First Hit](#)      [Previous Doc](#)      [Next Doc](#)      [Go to Doc#](#)

End of Result Set

☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L1: Entry 2 of 2

File: DWPI

Jan 12, 1996

DERWENT-ACC-NO: 1996-101836

DERWENT-WEEK: 199611

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Amorphous carbon@ thin film formation for high density magnetic recording medium - using plasma treatment to reduce thickness of film and improve read-write properties

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

HITACHI LTD

HITA

PRIORITY-DATA: 1994JP-0130058 (June 13, 1994)

[Search Selected](#)[Search ALL](#)[Clear](#)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> <a href="#">JP 08007219 A</a>	January 12, 1996		006	G11B005/187

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 08007219A	June 13, 1994	1994JP-0130058	

INT-CL (IPC): [C23 C 16/50](#); [G11 B 5/187](#); [G11 B 5/72](#); [G11 B 5/84](#)

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 08007219A

BASIC-ABSTRACT:

An amorphous carbon thin film has peak area ratio of SP3/SP2 IR absorbance peak of 5-11. It is formed using plasma treatment appts. including a vacuum vessel, an exhaust means to maintain pressure within vacuum vessel lower than atmospheric, an electrode to generate the plasma in the vacuum vessel and a means to supply the gaseous material to the plasma generating portion.

USE - Used to mfr. magnetic recording medium having high hardness amorphous carbon thin films.

ADVANTAGE - The thickness of carbon film as a protective film can be reduced and read/write characteristics can be improved so that high recording density film is enabled.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.11/11

TITLE-TERMS: AMORPHOUS CARBON@ THIN FILM FORMATION HIGH DENSITY MAGNETIC RECORD  
MEDIUM PLASMA TREAT REDUCE THICK FILM IMPROVE READ WRITING PROPERTIES

DERWENT-CLASS: L03 T03

CPI-CODES: L03-B05L;

EPI-CODES: T03-A01B5C; T03-A02B5; T03-A03J3E; T03-A04A1B;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1996-032481

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1996-085266

[Previous Doc](#)

[Next Doc](#)

[Go to Doc#](#)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-7219

(43) 公開日 平成8年(1996)1月12日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B 5/187		D 7303-5D		
C 2 3 C 16/50				
G 1 1 B 5/72				
5/84		B 7303-5D		

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-130058

(22) 出願日 平成6年(1994)6月13日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 稲葉 宏

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地株式

会社日立製作所生産技術研究所内

(72) 発明者 小角 雄一

神奈川県小田原市国府津2880番地株式会社

日立製作所ストレージシステム事業部内

(72) 発明者 松本 洋

神奈川県小田原市国府津2880番地株式会

社日立製作所ストレージシステム事業部内

(74) 代理人 弁理士 小川 勝男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アモルファスカーボン薄膜及びその製造方法

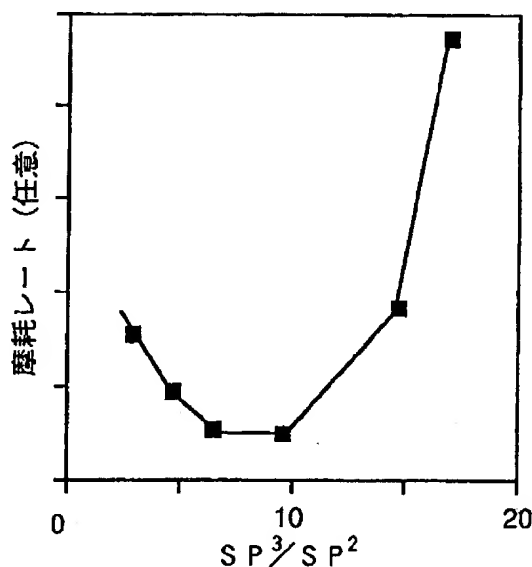
(57) 【要約】

【目的】 I R (赤外線吸収スペクトル) より求めた吸光度ピークの  $SP^3/SP^2$  のピーク面積比が5~11であるアモルファスカーボン薄膜を提供すること。

【構成】 真空容器と、真空容器中の圧力を大気圧より低い状態に保持する排気手段と、真空容器中にプラズマを発生させるための電極と、プラズマ発生部にガス状物質を供給する手段とを具備したプラズマ処理装置において、被処理基板に正の直流バイアス電圧を印加することで、負イオン活性種を選択的に用いるプラズマ処理装置。

【効果】 本発明によれば、高硬度なカーボン膜を成膜可能である。そのため、磁気記録媒体においては、保護膜としてのカーボン膜の膜厚を薄膜化できリード/ライト特性の向上と、高記録密度化対応した成膜が可能となる。

図 7



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】真空容器と、真空容器中の圧力を大気圧より低い状態に保持する排気手段と、真空容器中にプラズマを発生させるための電極と、プラズマ発生部にガス状物質を供給する手段とを具備したプラズマ処理装置を用いて形成した、IR（赤外線吸収スペクトル）より求めた吸光度ピークの $SP^3/SP^2$ のピーク面積比が5～11であることを特徴とするアモルファスカーボン薄膜。

【請求項2】膜中におけるHの割合（Hydrogen Forward Scattering法によって水素量を測定）が、30%以下であることを特徴とする請求項1記載のアモルファスカーボン薄膜。

【請求項3】ラマンスペクトル（アルゴンレーザー励起による）の成分が $1520\text{cm}^{-1}$ 以下でひとつだけピークを持つことを特徴とする請求項1記載のアモルファスカーボン薄膜。

【請求項4】膜ビッカス硬度が3000Hv以上を持つことを特徴とする請求項1記載のアモルファスカーボン薄膜。

【請求項5】請求項1記載のアモルファスカーボン薄膜を、プラズマ中の負イオン活性種を選択的に用いることで形成することを特徴とするアモルファスカーボン薄膜製造方法。

【請求項6】請求項5記載のプラズマ処理方法において、炭素とフッ素を含むガスを原料とし、負イオン活性種を選択的に用いることを特徴とするカーボン薄膜製造方法。

【請求項7】請求項5記載のプラズマ処理方法を行うため、高周波電源を用いてプラズマを生成させているとき、正の直流バイアス電圧を、高周波電源の出力に重畳させることを特徴とするプラズマ処理装置。

【請求項8】請求項5記載のプラズマ処理方法を行うため、被処理基板に正の直流バイアス電圧を印加することを特徴とするプラズマ処理装置。

【請求項9】請求項7又は8記載のプラズマ処理装置を\*

分としては、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ のスペクトルが最も強度が高く観測され、正イオ

ンを主とした成膜が行なわれていることが確認できる。

【0005】この際、膜の硬質化を促すため膜表面からの脱水素化を行なうが、これを行う方法として、より大きな電位で加速したイオンを膜表面に打ち込んでいた。しかしながら図1に示すように、膜表面では脱水素化にともない二重結合の生成される割合も高くなるため、膜質をグラファイト化することになった。つまり、膜を構成する分子内におけるHの絶対量が多いため、脱水素化に伴う二重結合の増加が発生し、H量の少ないC単結合主体の膜ができにくい状況にあった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】前記したように従来のプラズマCVD技術においては、成膜時に用いられる主※50

2

\*含むことを特徴とする磁気ディスク製造装置。

【請求項10】薄膜磁性体からなる記録膜上に、請求項1、2、3又は4記載に該当するアモルファスカーボン薄膜を保護膜として形成したことを特徴とする磁気ディスク及び磁気ヘッド。

【請求項11】請求項10記載の部材を用いて、モータ、アーム等を付属させ構成したことを特徴とする磁気ディスク装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は高硬質なアモルファスカーボン薄膜を有する磁気記録媒体と、その製造方法及び製造装置に関する。

【0002】

【従来の技術】プラズマ処理装置を用いた被処理基板への薄膜形成技術は、スパッタ、CVD技術等を用いて磁気ディスクや光ディスクにおける薄膜形成に広く用いられている。

【0003】特に、高周波プラズマCVDにおいては、公開特許公報昭62-83471号に開示されている様に高エネルギーイオンによるエッチングやイオンアシスト成膜を行う方法が公知であり、リアクティブイオンエッチングや高硬度カーボン膜の成膜が行われている。

【0004】しかしながら、被処理基板上における成膜過程については学術的にも不明瞭な点が多く、被処理基板にアタックするイオン活性種と成膜される膜質との関係は明らかでない。通常のプラズマCVD処理は、被処理基板を接地側電極上あるいは高周波を印加する側の電極上のいずれかで処理を行うが、この場合、中性ラジカル粒子とシースによって加速される正イオンによって成膜処理が行なわれていると考えられている。例えば、 $\text{C}_2\text{H}_4$ ガスを用いたプラズマCVD処理におけるイオンエネルギーアナライザの測定結果からは、中性ラジカル粒子と主イオン成

※なイオン活性種が、H原子を多く含む正イオンであり、H量の少ないC単結合主体の膜ができにくい状況にあった。

【0007】本発明においては、H原子を多く含まないイオン活性種である $\text{C}^-$ 、 $\text{CH}^-$ といった負イオンを選択的に用いた成膜を行うことで、H量の少ないC単結合主体の膜を得、成膜された膜質について、IR（赤外線吸収スペクトル）より求めた $SP^3/SP^2$ の吸光度ピーク面積比、Hの割合（Hydrogen Forward Scattering法によって水素量を測定）及び、ラマンスペクトルから定量的、かつ総合的に促え高硬度薄膜を有する磁気記録媒体を得ることを目的とする。

【0008】

3

【課題を解決するための手段】本発明は上記目的を達成するために、イオンプラズマ処理装置における被処理基板保持部分に正の直流バイアスを印加する機構を備え付けることで負イオンを基板表面に引き寄せ、選択的にこれを用いて成膜を行った。

\*

主イオン成分であった $\text{CH}_3^+$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5^+$ に比較して $1/2$ 以下となる。つまり図

2に示すように、負イオンを用いた成膜方法を用いると膜中に含まれる水素の絶対量が少なくなる。これにより、高エネルギーイオンを用いた膜中の脱水素化が不要となり、それに伴う二重結合の生成を抑制することになる。

【0010】従って、膜中における単位体積当たりの水素量が従来の正イオンを用いた場合より少なくすることが可能となり、しかもC単結合主体の膜を得る事が出来る。

【0011】

【作用】本発明によると、ある条件下で負イオンを選択的に用いて成膜されたカーボン薄膜の膜中におけるHの割合は30%以下で、ラマンスペクトルの成分は $1520\text{cm}^{-1}$ 以下にひとつだけピークを持つ特性を示すようになる。これは、従来の正イオンを用いた成膜で得られる構造に比較し、水素及び二重結合が膜中から、より減少することで結合次数が低く単結合に近い構造成分が増加したためと考えられる。ラマンスペクトルは二重結合の伸縮結合振動に対応するスペクトル成分 $1580\text{cm}^{-1}$ のピークがないことや、ひとつのピークしか得られないことから確認できる。

【0012】そして、膜のビッカース硬度は、 $3000\text{Hv}$ 以上を持つようになった。

【0013】さらに、IRより求めた吸光度ピークの $\text{SP}^3/\text{SP}^2$ のピーク面積比が5~11において、膜の摩耗レートが最小になることを確認した。これは、ピーク面積比が5以下の場合には、膜中の二重結合の割合が増加し、膜硬度が低下するためと考えられる。一方、IRで観察可能な $\text{SP}^3$ 成分（水素でターミネートされている。）が増加したピーク面積比が11以上の場合には、島状の $\text{SP}^3$ 成分が増加し、結合のネットワークが抑制されることになる。従って、膜質的には炭化水素化合物の混合膜に近いものとなり、膜硬度が低下するため摩耗レートが増加すると考えられる。

【0014】

【実施例】次に、本発明の実施例について説明する。

【0015】図3は本発明のディスク基板用プラズマ処理装置の一実施例の構成を示す。

【0016】本発明によるプラズマ処理装置は少なくとも、大気圧以下の圧力に排気可能で、かつ高電圧を印加しプラズマを発生させるための真空槽兼電極1と、接地側電極3と被処理ディスク基板2とこれを保持し直流正電圧を印加する第3電極12と、印加するための直流正

4

\*【0009】具体的には、反応ガスとして $\text{CH}_4$ ガスを用いた場合、負イオン化してプラズマ中に存在すると確認できるものは $\text{C}^-$ あるいは $\text{CH}^-$ であり、C原子1個当たり付属する水素原子数は、従来のイオン選択を行わないプラズマCVDにおいて

※電圧印加装置4とチョークコイル9と、前記電極1に高周波電力を印加するための高周波電源5とブロッキングコンデンサ10と電極間を絶縁するための絶縁材11と、ガス状物質をプラズマ発生領域に導入するためのガス導入機構6と、真空槽兼電極1内部を大気圧以下に保持するための排気機構7と、真空槽兼電極1と排気機構7とを仕切るバルブ8とから構成される。

【0017】本装置において、反応ガスとして $\text{CH}_4$ ガスを導入し、圧力が、 $6.7\text{Pa}$ 一定となるように流量と排気速度を調節した。その後、周波数 $13.56\text{MHz}$ の高電圧を印加し、プラズマを発生させた。実効電力は $2\text{kW}$ であった。

【0018】その後、正の直流電圧 $400\text{V}$ を被処理ディスク基板2に印加した状態とした。この状態で成膜を行った結果、成膜されたラマンのデータを図4(a)に示す。ここで、ラマンスペクトルは、 $1520\text{cm}^{-1}$ あたりにピークを持つ特性が得られた。なお、参考のために、従来の方法と等価である直流バイアスを $0\text{V}$ として、チョークコイルを外した場合に得られたラマンのデータも図4中の(b)に示している。この比較より明らかにピーク位置がシフトしていることが分かる。

【0019】次に直流バイアス電圧を増加させイオン活性種のエネルギーを増加させた場合の膜中におけるHの割合（Hydrogen Forward Scattering法によって水素量を測定）と、ラマンのピーク位置との関係を図5に示す。本図からは、正、負のイオンいずれを用いた場合においても、エネルギーの増加（直流バイアス値の増加）により膜中のH量の割合は減少の傾向を示した。一方、ラマンスペクトルのピーク波長位置はエネルギーの増加に伴い、ピーク位置が高波数側にシフトしていく傾向が見られた。一般に、高波数側にラマンのピークがシフトすることは、膜質のグラファイト化を意味し $\text{C}=\text{C}$ 結合を持つ炭素のクラスター増加を意味する。従って、膜中のHの割合を低く、かつ二重結合 $\text{C}=\text{C}$ を低く抑えるための最良点としては両特性曲線の交点を選択される。そこで、正イオンを用いた場合と負イオンを用いた場合の特性曲線の最良点について比較を行った。ここで、膜中の水素量は、負イオンを用いた場合の方が絶対値として $1/2$ 以下程度であった。ラマンのピーク位置に関しては、負イオンを用いて成膜した膜は、いずれのイオン活性種エネルギーに対しても正イオンを用いた場合より低波長側にピークをもちえることが確認できた。

【0020】次に、膜硬度とイオン活性種のエネルギー

※50

5

との関係についても図6に示している。ここで、正イオンと負イオンの特性は、それぞれ、図5中のH特性曲線とラマンピーク特性曲線の交点におけるイオンのエネルギー値をピークとした膜硬度特性曲線が得られた。膜硬度の絶対値としては負イオンを用いた場合の方が、正イオンを用いたときに得られる膜より1500Hv高いビッカース硬度4500Hvが得られた。

【0021】また、本発明から得られた、IR（赤外線吸収スペクトル）吸光度ピークの $SP^3/SP^2$ ピーク面積比が5~11の高硬質膜を磁気記録媒体の保護膜として\*10

成膜においては、正イオン $CF_3^+$ 、 $CF_2^+$ を用いたフッ素系C膜中のF含有量と

比較して、より低いF含有量となるため図9に示すようなC原子による立体障害が発生しやすく、より硬度の高※

ン $CF_3^+$ 、 $CF_2^+$ を用いて得られる膜構造を示している。

【0023】図10は本発明において両面同時処理できるディスク基板用プラズマ処理装置の一実施例の構成ブロック図を示す。ここで基板の両側に発生するプラズマは位相差信号発生器とマッチング調整を行うことによってディスク中心穴等でプラズマ間の干渉が発生しないようにした。

【0024】次に、本発明による高硬度薄膜を有する磁気記録媒体の断面図を図11に示している。ここでは、保護膜14として採用している。

【0025】

【発明の効果】本発明によれば、高硬度なカーボン膜を成膜可能である。そのため、磁気記録媒体においてはカーボン膜厚を薄膜化できリード/ライト特性の向上と、高記録密度化対応した成膜が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】反応ガス $CH_4$ ガスにおける正イオンを主体とした場合の成膜過程を示す図である。

【図2】反応ガス $CH_4$ ガスにおける負イオンを主体とした場合の成膜過程を示す図である。

【図3】プラズマ処理装置の一実施例の基本構成を示す図である。

【図4】本発明により得られた膜のラマンスペクトル特性を示す図である。

【図5】イオン活性種エネルギーと膜中のHの割合、ラマンピーク波長の関係を示す図である。

【図6】イオン活性種エネルギーと膜硬度の関係を示す図である。

【図7】IRにより求めた $SP^3/SP^2$ 比率と摩耗レー\*

6

\*用いると、図7に示すように摩耗レートは最小を示した。さらに、従来の正イオンを用いた保護膜では膜厚20nmで得られた耐摺動性、耐摩耗性が、本発明の負イオンを用いて形成した保護膜では膜厚10nmで同等な結果が得られた。

【0022】第2の実施例としては、図3の装置で反応ガスに $CF_4$ ガスを用いて実験を行った。 $CF_4$ ガスによって作られる $F^-$ を主な成分とした負イオンを用いたC膜の

★トの関係を示す図である。

【図8】反応ガス $CF_4$ ガスにおける正イオンを主体とした場合の膜構造を示す図である。

20 【図9】反応ガス $CF_4$ ガスにおける負イオンを主体とした場合の膜構造を示す図である。

【図10】ディスク基板用両面同時プラズマ処理装置の一実施例の構成ブロック図である。

【図11】磁気ディスクの断面概略図である。

【符号の説明】

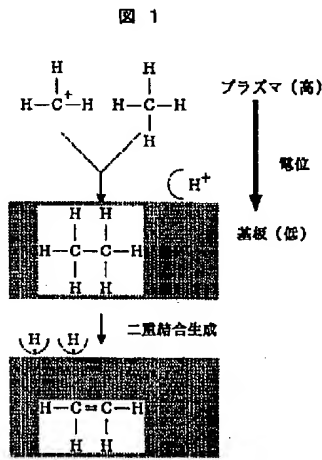
- 1…真空槽兼電極、
- 2…被処理ディスク基板、
- 3…接地側電極、
- 4…正の直流電源、
- 30 5…高周波電源、
- 6…ガス導入機構、
- 7…排気機構、
- 8…仕切り弁、
- 9…チョークコイル、
- 10…ブロッキングコンデンサ、
- 11…絶縁部材、
- 12…第三電極、
- 13…潤滑膜、
- 14…保護膜、
- 40 15…磁性膜、
- 16…Cr下地膜、
- 17…Ni-Pメッキ、
- 18…アルミ基板。

【図8】

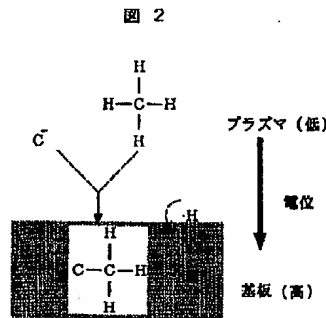
図 8

-(CF-CF)-

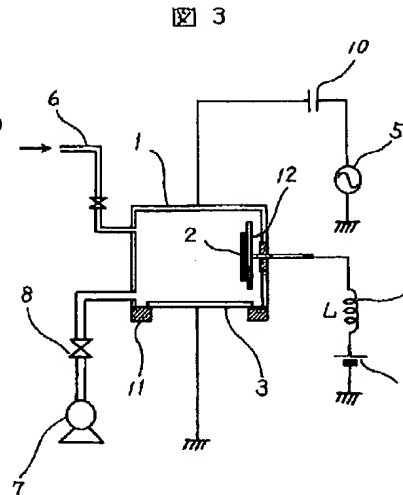
【図1】



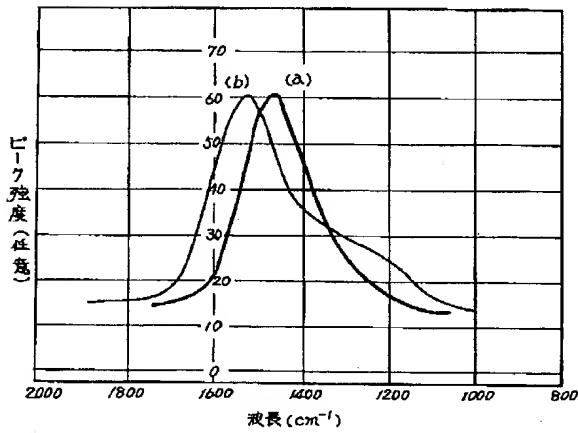
【図2】



【図3】

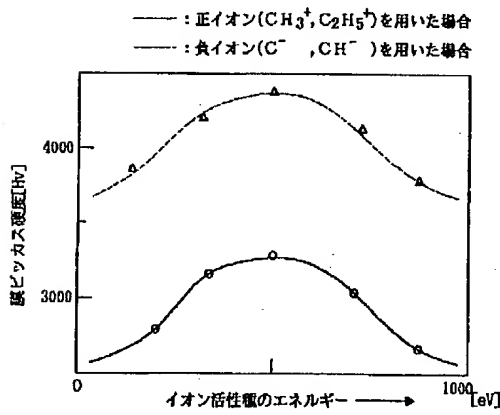


【図4】



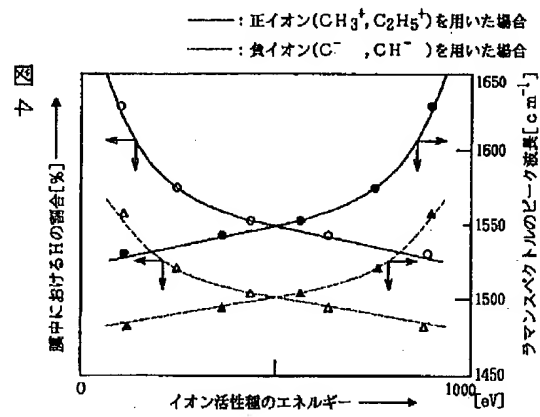
【図6】

図 6



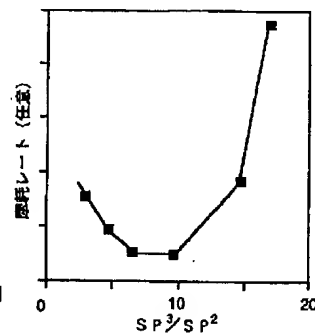
【図5】

図 5



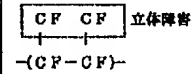
【図7】

図 7



【図9】

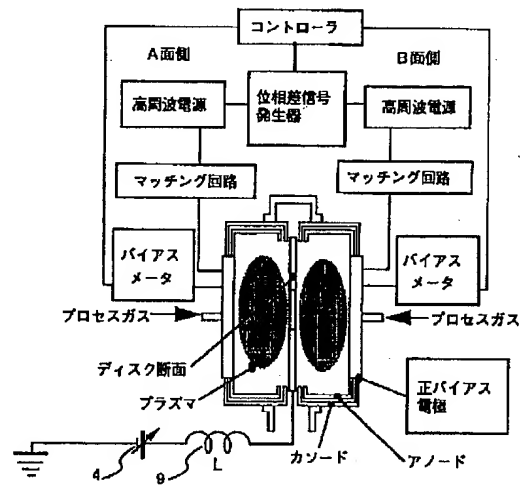
図 9





【図10】

図10



【図11】

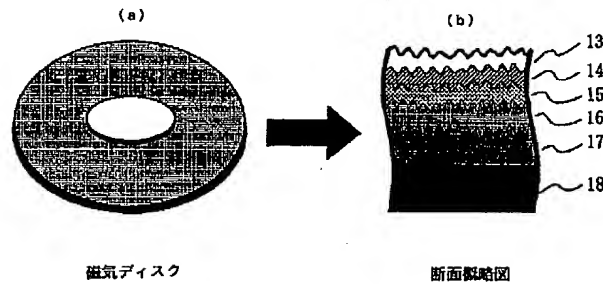


図 11

フロントページの続き

(72)発明者 藤巻 成彦  
 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地株式  
 会社日立製作所生産技術研究所内

(72)発明者 鬼頭 諒  
 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地株式  
 会社日立製作所生産技術研究所内

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention -- high -- it is related with the magnetic-recording medium which has a hard amorphous carbon thin film, and its manufacture approach and manufacturing installation.

[0002]

[Description of the Prior Art] The thin film coating technology to the processed substrate using plasma treatment equipment is widely used for the thin film formation in a magnetic disk or an optical disk using the spatter, the CVD technique, etc.

[0003] Especially, in RF plasma CVD, the method of performing etching and ion assistant membrane formation by high energy ion is well-known as indicated by the open patent official report No. 83471 [ Showa 62 to ], and membrane formation of reactive ion etching or the high degree-of-hardness carbon film is performed.

[0004] However, there are many also scientifically not clear points about the membrane formation process on a processed substrate, and the relation between the ion active species attacked to a processed substrate and the membranous quality formed is not clear. Although the usual plasma-CVD processing processes a processed substrate in either on the electrode of the side which impresses an earth side electrode top or high frequency, it is considered that membrane formation processing is performed by the cation accelerated with a neutral radical particle and a sheath in this case. For example, from a measurement result, it is the neutral radical particle and the main ion \*\* of the ion energy analyzer in the plasma-CVD processing using CH<sub>4</sub> gas.

分としては、CH<sub>3</sub><sup>+</sup>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> のスペクトルが最も強度が高く観測され、正イオ

It can check that membrane formation mainly concerned with N is performed.

[0005] Under the present circumstances, although dehydrogenation from a film front face was performed in order to urge membranous hard-ization, the ion accelerated with bigger potential was driven into the film front face as an approach of performing this. However, on the film front face, as shown in drawing 1, since the rate that a double bond is generated in connection with dehydrogenation also became high, it also became the cause which graphite-izes membranous quality. That is, since there was much absolute magnitude of H in the intramolecular which constitutes the film, the increment in the double bond accompanying dehydrogenation occurred, and the situation which cannot do the film of C single bond subject with few amounts of H easily was suited.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As described above, in the conventional plasma-CVD technique, the main ion active species used at the time of membrane formation are the cations containing many H atoms, and the situation which cannot do the film of C single bond subject with few amounts of H easily was suited.

[0007] It is performing alternatively membrane formation using the anion C<sup>-</sup> and CH<sup>-</sup> which are the ion

active species which does not contain many H atoms, in this invention. The absorbance peak area ratio of SP3/SP2 which obtained the film of C single bond subject with few amounts of H, and were calculated from IR (infrared absorption spectrum) about the formed membraneous quality, It aims at obtaining the magnetic-recording medium which has a \*\*\*\* quantity degree-of-hardness thin film quantitatively and synthetically from the rate (Hydrogen Forward Scattering law the amount of hydrogen measurement) and Raman spectrum of H.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, this invention drew the anion near to a substrate front face by equipping with the device in which forward direct-current bias is impressed to a part for the processed substrate attaching part in ion plasma treatment equipment, and formed membranes using this alternatively.

[0009] Specifically, set the number of hydrogen atoms which it is C~ or CH~ which can be checked if it anion-izes and exists in the plasma when CH<sub>4</sub> gas is used as reactant gas, and is attached to per C atom to the plasma CVD which does not perform the conventional ion selection.

+                      +

主イオン成分であったCH<sub>3</sub><sup>+</sup>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>に比較して1/2以下となる。つまり図

If the membrane formation approach using an anion is used as shown in 2, the absolute magnitude of the hydrogen contained in the film will decrease. The dehydrogenation in the film using high energy ion becomes unnecessary by this, and generation of the double bond accompanying it will be controlled.

[0010] Therefore, it can become possible to make it fewer than the case where the amount of hydrogen per unit volume in the film uses the conventional cation, and, moreover, C single bond subject's film can be obtained.

[0011]

[Function] According to this invention, the percentage of H in the film of the carbon thin film formed under a certain conditions, using an anion alternatively is 30% or less, and the component of a Raman spectrum comes to show the property which has only one peak or less [ 1520cm<sup>-1</sup> ] in one. Since the structural constituent with it increased as compared with the structure acquired by the membrane formation which used the conventional cation because hydrogen and a double bond decrease more out of the film, this is considered. [ near / bond order is low and / single bond ] A Raman spectrum can be checked also from that there is no peak of spectrum component 1580cm<sup>-1</sup> corresponding to the flexible combination vibration of a double bond, or only one peak being acquired.

[0012] And a membranous BIKKASU degree of hardness came to have 3000 or more Hvs.

[0013] Furthermore, the peak area ratio of SP3/SP2 of the absorbance peak searched for from IR checked that a membranous wear rate became min in 5-11. The rate of the double bond in the film increases and this is considered for a film degree of hardness to fall, when a peak area ratio is five or less. When the peak area ratio which SP3 component (it terminates from hydrogen.) observable by IR increased on the other hand is 11 or more, island-like SP3 component will increase and the network of association will be controlled. Therefore, it becomes a thing near the mixed film of a hydrocarbon compound in membraneous quality, and since a film degree of hardness falls, it is thought that a wear rate increases.

[0014]

[Example] Next, the example of this invention is explained.

[0015] Drawing 3 shows the configuration of one example of the plasma treatment equipment for disk substrates of this invention.

[0016] The plasma treatment equipment by this invention can be exhausted to the pressure below atmospheric pressure at least. And a vacuum tub-cum-the electrode 1 for impressing the high voltage and generating the plasma, The 3rd electrode 12 which holds the earth side electrode 3, the processed disk substrate 2, and this, and impresses a direct-current forward electrical potential difference, The insulating material 11 for insulating inter-electrode with the direct-current forward electrical-potential-

difference impression equipment 4 for impressing, a choke coil 9, and RF generator 5 for impressing high-frequency power to said electrode 1 and a blocking capacitor 10, It consists of bulbs 8 into which the gas installation device 6 for introducing a gaseous substance into a plasma generating field, the exhaustor style 7 for holding the electrode [ a vacuum tub-cum-] 1 interior below to an atmospheric pressure, and a vacuum tub-cum-the electrode 1 and the exhaustor style 7 are divided.

[0017] In this equipment, CH<sub>4</sub> gas was introduced as reactant gas, and a flow rate and exhaust velocity were adjusted so that a pressure might become fixed 6.7Pa. Then, the high voltage with a frequency of 13.56MHz was impressed and the plasma was generated. Effective power was 2kW.

[0018] Then, it considered as the condition of having impressed forward direct-current-voltage 400V to the processed disk substrate 2. As a result of forming membranes in this condition, the data of formed Raman are shown in drawing 4 (a). here -- a Raman spectrum -- 1520cm- the property which has a peak in per one was acquired. In addition, Raman's data obtained when a choke coil was removed for reference, having used direct-current bias equivalent to the conventional approach as 0V are also shown in (b) in drawing 4 . It turns out that the peak location has shifted more clearly than this comparison.

[0019] Next, the relation between the rate (Hydrogen Forward Scattering law the amount of hydrogen measurement) of H in the film at the time of making direct-current bias voltage increase and making the energy of ion active species increase and Raman's peak location is shown in drawing 5 . forward [ from this Fig. ], and negative ion -- when any were used, the rate of the amount of H in the film showed the inclination of reduction by the increment in energy (increment in a direct-current bias value). On the other hand, the inclination for the peak location to shift the peak wavelength location of a Raman spectrum to the number side of tidal waves with the increment in energy was seen. Generally, that Raman's peak shifts to the number side of tidal waves means the increment in a cluster of the carbon which means graphite-ization of membraneous quality and has C=C association. Therefore, it is low in the rate of H in the film, and the intersection of both characteristic curves is chosen as the best point for stopping double bond C=C low. Then, it compared about the best point of the characteristic curve at the time of using the case where a cation is used, and an anion. Here, the direction when an anion is used for the amount of hydrogen in the film was or less 1/2 extent as an absolute value. About Raman's peak location, the film which formed membranes using the anion has checked that it could have a peak in a low wavelength side from the case where a cation is used also to which ion active species energy.

[0020] Next, the relation between a film degree of hardness and the energy of ion active species is also shown in drawing 6 . Here, the film degree-of-hardness characteristic curve with a peak of the energy value of ion [ in / respectively / in the property of a cation and an anion / the intersection of H characteristic curve in drawing 5 and the Raman peak characteristic curve ] was acquired. It considered as the absolute value of a film degree of hardness, and high BIKKASU degree-of-hardness 4500Hv was obtained 1500 Hvs from the film with which it is obtained when the direction when \*\*\*\* uses an anion uses a cation.

[0021] Moreover, when SP3 / SP2 peak-area ratio of IR (infrared absorption spectrum) absorbance peak acquired from this invention used the high hard film of 5-11 as a protective coat of a magnetic-recording medium, as for the wear rate, min was shown as shown in drawing 7 . Furthermore, by the protective coat which the sliding-proof nature obtained by 20nm of thickness in the protective coat using the conventional cation and abrasion resistance formed using the anion of this invention, the equivalent result was obtained by 10nm of thickness.

[0022] As the 2nd example, it experimented by using CF<sub>4</sub> gas for reactant gas with the equipment of drawing 3 . C film using the anion which used as the main components F~ made by CF<sub>4</sub> gas

成膜においては、正イオンCF<sub>3</sub><sup>+</sup>、CF<sub>2</sub><sup>+</sup>を用いたフッ素系C膜中のF含有量と

It compared, since it became lower F content, it was easy to generate the steric hindrance by C atom as shown in drawing 9 , and the stable film with a more high degree of hardness was obtained. in addition -

- drawing 8 -- forward -- Io  $\text{CF}_3^+$ 、 $\text{CF}_2^+$  を用いて得られる膜構造を示している。

[0023] Drawing 10 shows the configuration block Fig. of one example of the plasma treatment equipment for disk substrates which can carry out double-sided simultaneous processing in this invention. It was made for interference between plasma not to generate the plasma generated on both sides of a substrate here by performing matching adjustment with a phase contrast signal generator in a disk core hole etc.

[0024] Next, the sectional view of the magnetic-recording medium which has a high degree-of-hardness thin film by this invention is shown in drawing 11 . Here, it has adopted as a protective coat 14.

[0025]

[Effect of the Invention] according to this invention -- high -- the degree of hardness carbon film can be formed. Therefore, the membrane formation which-izing of the carbon thickness could be carried out [ thin film ] in the magnetic-recording medium, and high-recording-density--ization-corresponded with improvement in a read/write property is attained.

---

[Translation done.]